

PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER

Publication number: JP8059732

Publication date: 1996-03-05

Inventor: URATA HISAO; AOSHIMA NORIYUKI; OSHIKI
TOSHIYUKI; TAKAHARA JUN; IWADA SHINJI; NANBA
YOSHIAKI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- international: **C08F4/69; C07C2/08; C07C11/107; C08F4/42;
C08F4/60; C08F10/00; C08F4/00; C07C2/00;
C07C11/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/69;
C08F10/00**

- European:

Application number: JP19950068623 19950301

Priority number(s): JP19950068623 19950301; JP19940135728 19940617

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8059732

PURPOSE: To obtain the subject polymer in high yield and high selectivity by using a catalytic system composed of a combination of a chromium compound, an acid amide or an imide compound and a metal alkyl compound. **CONSTITUTION:** This method for producing α -olefin oligomer, especially composed mainly of ethylene to 1-hexene is to use a catalyst system comprising a combination of (A) a chromium compound such as chromium (IV) t-butoxide, chromium (III) acetylacetonate or β -diketonate salt of chromium, (B) an acid amide or an imide compound of the formula (M1 is H or a metal of IA, IIA, IB and IIIB of the periodic table; R<1> and R<2> are each H, a 1-30C alkyl, an alkenyl, etc., or R<1> and R<2> together form a ring) and a metal alkyl compound such as an alkylaluminum compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59732

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/89	M F E			
10/00	M F G			

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 22 頁)

(21)出願番号	特願平7-68623	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成7年(1995)3月1日	(72)発明者	浦田 尚男 神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地
(31)優先権主張番号	特願平6-135728		三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32)優先日	平6(1994)6月17日	(72)発明者	青島 敬之 神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地
(33)優先権主張国	日本 (J P)		三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72)発明者	押木 俊之 神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地
			三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 岡田 数彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 α -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】煩雑な操作なしで工業的に有利に1-ヘキセン等の α -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る α -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物の組み合わせから成る触媒系を使用する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物の組み合わせから成る触媒系を使用することを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 酸アミド又はイミド化合物が下記一般式(1)で表される化合物である請求項1に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。



(一般式(1)中、 M^4 は、水素原子または周期表のIA、IIA、IB、IIIB族から選ばれる金属元素であり、 R^1 は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有しているもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基を表し、 R^2 は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有しているもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基、または、アシル基C(=O) R^3 (R^3 は R^1 と同じ定義であり、 R^1 と異なっているもよい)を表し、 R^1 と R^2 は環を形成してもよい。)

【請求項3】 イミド化合物として、一般式(1)中の R^2 がアシル基C(=O) R^3 であり、 R^1 と R^3 が環を形成しているイミド化合物を使用する請求項2に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】 酸アミド又はイミド化合物が下記一般式(2)で表される化合物である請求項1に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。



(一般式(2)中、 M^2 及び M^3 は、水素原子または周期表のIA、IIA、IB、IIIB族から選ばれる金属元素であり、 R^4 及び R^5 は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有しているもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基を表し、 R^4 と R^5 は環を形成してもよく、Aは不飽和結合を含んでもよいアルキレン基を表す。)

R^{10} OH

(一般式(6)中、 R^{10} は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有しているもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基、ハロゲン化アルキル基、アシル基C(=O) R^{11} (R^{11} は R^{10} と同じ定義であり、 R^{10} と異

2

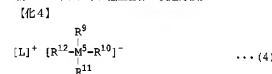
* 【請求項5】 酸アミド又はイミド化合物が下記一般式(3)で表されるスルホンアミド又はスルホンイミドである請求項1に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。



(一般式(3)中、 M^4 は、水素原子または周期表のIA、IIA、IB、IIIB族から選ばれる金属元素であり、 R^6 は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有しているもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基を表し、 R^7 は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有しているもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基、または、 SO_2R^8 基(R^8 は R^6 と同じ定義であり、 R^6 と異なっているもよい)を表し、 R^6 と R^7 は環を形成してもよい。)

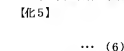
【請求項6】 ハロゲン含有化合物の存在下に反応を行う請求項1~5の何れかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項7】 下記一般式(4)又は(5)で表される化合物の存在下に反応を行う請求項1~5の何れかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。



(一般式(4)及び(5)中、 M^5 及び M^6 は、周期表のIIIB、IVB、VB、VIB族から選ばれる金属元素であり、 R^9 ~ R^{15} は、有機基、無機基または陰性原子を表し、 $[\text{L}]^+$ は、周期表のIA、VIIA、VIII、IB及びIIIB~VIB族から選ばれる元素を含むカチオンを表す。)

【請求項8】 下記一般式(6)で表される化合物の存在下に反応を行う請求項1~5の何れかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。



なっているもよい)、または、 R^{16}SO_3 基(R^{16} は R^{10} と同じ定義であり、 R^{10} と異なっているもよい)を表す。)

【請求項9】 α -オレフィンがエチレンであり、 α -オレフィン低重合体が主として1-ヘキセンである請求

3

項1～8の何れかに記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした α -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る工業的に有利な α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、エチレン等の α -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、クロムを含むVIA族の遷移金属化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドから成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンとポリエチレンを得る方法が記載されている。

【0003】また、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して α -オレフィンを三量化する方法が記載されている。さらに、南アフリカ特許ZA93/0350号公報には、クロム化合物、ピロリル含有化合物および金属アルキル化合物を共通の溶媒中で混合することにより得られた触媒系を使用し、 α -オレフィンを低重合する方法が記載されている。

【0004】一方、先に本発明者らは、特願平4-247811号において、クロム-ピロリル結合を持つクロム含有化合物、 α -オレフィン及びアルキルアルミニウムの接触方法を規定することにより、 α -オレフィンの低重合反応を行う方法を提案した。この方法に従えば、特に、エチレンの低重合反応により、1-ヘキセンを驚異的な高活性で得ることが出来る。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に生成するポリエチレンの量が多く、ポリエチレンの副生量を少なくした条件では、触媒活性が低下するという問題がある。また、特開平3-128904号公報に記載された方法は、高分子量重合体の生成量は少ないが、触媒活性が十分でないという問題がある。しかも、特開平3-128904号公報に記載の方法は、 α -オレフィンの低重合プロセスの他に、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物を触媒として使用するため、クロム塩と高価なピロリル又は2,5-ジメチルピロリルから得られる金属ピロリドとの反応工程および得られたクロム含有化合物の単離工程を必要とし、操作が煩雑であるばかりか、触媒製造プロセスを含

4

めた全体の製造プロセスに要する建設費が高いという欠点がある。さらに、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物は、空気や湿度に対して極めて不安定な物質であるため、その取扱が容易ではないという欠点もある。

【0006】また、南アフリカ特許ZA93/0350号公報に記載された方法は、上記と同様に、高価なピロリル又は2,5-ジメチルピロリルを使用した触媒の前調整工程、および、触媒の単離工程を必要とし、操作が煩雑であるばかりか、全体の製造プロセスに要する建設費が高いという欠点がある。

【0007】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、煩雑な操作なしで工業的に1-ヘキセン等の α -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る α -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を進めた結果、特定のクロム系触媒を使用するならば、 α -オレフィンの低重合反応、特に、エチレンの三量化を主体とする低重合反応が、高活性に進行して高純度の1-ヘキセンが生成するとの知見を得た。本発明は、斯かる知見に基づいて完成されたものであり、その要旨は、クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物の組み合わせから成る触媒系を使用することを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法に存する。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、酸アミド又はイミド化合物(b)及び金属アルキル化合物(c)の組み合わせから成る触媒系を使用する。

【0010】本発明で使用するクロム化合物は、一般式CrX_nで表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機基もしくはは陰性原子、nは1～6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または相互に異なっているてもよい。クロムの価数は0～6個であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0011】有機基としては、炭素数が通常1～30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 β -ジケトン基、 β -ケトカルボキシル基、 β -ケトエステル基およびアミド基などが例示される。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基などが挙げられる。無機基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲンなどが挙げられる。

5

【0012】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、β-ジケトナート塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化物であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジジオナート)、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、Cr(CH₃COCHCOOCH₃)₃、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0013】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0014】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0015】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセート、メチルアセート、トリヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリコール、トリグリコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0016】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフロアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0017】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、CrCl₃・3THF、CrCl₃・3dioxane、CrCl₃・(CH₃CO₂n-C₄H₉)、CrCl₃・(CH₃CO₂C₂H₅)、CrCl₃・3(i-C₃H₇OH)、CrCl₃・3[CH₃(CH₂)₃C

6

H(C₂H₅)CH₂OH]、CrCl₃・3pyridine、CrCl₃・2(i-C₃H₇NH₂)、[CrCl₃・3CH₃CN]・CH₃CN、CrCl₃・3PPh₃、CrCl₃・2THF、CrCl₃・2pyridine、CrCl₃・2[(C₂H₅)NH]、CrCl₃・2CH₃CN、CrCl₃・2[P(CH₃)₂Ph]等が挙げられる。

【0018】クロム化合物としては、炭化水素溶液中に可溶性化合物が好ましく、クロムのβ-ジケトナート塩、カルボン酸塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、β-ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的に、Cr(CO)₆、(C₆H₅)Cr(CO)₅、(CO)₅Cr(=CCH₃(OCH₃))₂、(CO)₅Cr(=CC₆H₅(OCH₃))₂、CpCrCl₂(ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、(Cp)₂CrCl、(Cp)₂CrClCH₃(ここでCpはペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、(CH₃)₂CrCl等が例示される。

【0019】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、本発明において、クロム系触媒は、後述する特定の接触媒で使用するが、斯かる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒用量(担体と触媒成分の合計量)の増大と言う問題をも回避することが出来る。

【0020】本発明で使用する酸アミド又はイミド化合物は、下記一般式(1)～(3)で表される化合物などが挙げられる。

【0021】

【化6】



【0022】一般式(1)中、M¹は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIB族から選ばれる金属元素であり、R¹は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリアル基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリアル基を表し、R²は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリアル基、ヘテロ元素を含んでもよいアリアル基、または、アリアル基C

7

(=O) R² (R² はR¹と同じ定義であり、R¹と異なっている)もよい。

【0023】

【化7】



【0024】一般式(2)中、M²及びM³は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIB族から選ばれる金属元素であり、R⁴及びR⁵は、水素原子、炭素数1〜30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有しているもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基を表し、R⁴とR⁵は環を形成してもよく、Aは不飽和結合を含んでもよいアルキレン基を表す。

【0025】一般式(1)又は一般式(2)で表される酸アミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチルヘキサナムド、スクシナムド、マレアミド、N-メチルベンズアミド、イミダゾール-2-カルボキソアミド、ジ-2-テノイルアミン、β-ラクタム、α-ラクタム、ε-カプロラクタム、および、これらと周期律表のIA、IIAまたはIIIB族の金属との塩が挙げられる。イミド類としては、例えば、1, 2-シクロヘキサンジカルボキシイミド、スクシニイミド、フタルイミド、マレイミド、2, 4, 6-ピペリジントリオン、ベルヒドロアゼン-2, 10-ジオン、および、これらと周期律表のIA、IIA、IBまたはIIIB族の金属との塩が挙げられる。

【0026】

【化8】



R¹: A1 (OR²)、H、X₄

【0032】一般式(7)中、R¹及びR²は、炭素数が通常1〜15、好ましくは1〜8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、mは0<m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3のそれぞれの数であって、しかも、m+n+p+q=3である数を表す。

【0033】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(8)で示されるトリアルキル※

R³: A1

R¹: A1 X_{3-m}、(mは1、5≤m<3)

R²: A1 (OR²)_{3-n}、

(mは0<m<3、好ましくは1、5≤m<3) … (10)

R³: A1 H_{3-p}、

(mは0<m<3、好ましくは1、5≤m<3) … (11)

【0035】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアル

8

* 【0027】一般式(3)中、M¹は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIB族から選ばれる金属元素であり、R⁶は、水素原子、炭素数1〜30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有しているもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基を表し、R⁷は、水素原子、炭素数1〜30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有しているもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでもよいアリール基、または、SO₂R⁸基(R⁸はR⁶と同じ定義であり、R⁶と異なっている)を表し、R⁶とR⁷は環を形成してもよい。

【0028】一般式(3)で示されるスルホンアミド類およびスルホンイミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-メチルトリフルオロメチルスルホンアミド、および、これらと周期律表のIA、IIA、IBまたはIIIB族の金属との塩が挙げられる。

【0029】上記の酸アミド又はイミド化合物の中、一般式(1)で表される化合物が好ましく、特に、一般式(1)中のR²がアシル基C(=O)R³を表し、R¹とR³が環を形成しているイミド化合物が好ましい。

【0030】本発明において、金属アルキル化合物としては、Li、Mg、B、Zn、Al等の金属アルキル化合物であり、例えば、ブチルリチウム、エチルマグネシウムプロミド、トリエチルボラン、ジエチル亜鉛、または、アルキルアルミニウム化合物が挙げられる。これらの中では、一般式(7)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【0031】

【化9】

… (7)

※アルミニウム化合物、一般式(9)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(10)で示されるアルコキシアルミニウム化合物、一般式(11)で水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中のR¹、XおよびR²の意義は前記と同じである。

【0034】

【化10】

… (8)

… (9)

… (10)

… (11)

ミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシ

ド、ジエチルアルミニウムとトリド等が挙げられる。これらの中では、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウム又はトリアルキルアルミニウムとハロゲン化アルキルアルミニウムとの混合物が特に好ましい。アルキルアルミニウム化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

【0036】本発明においては、上記のクロム化合物(a)、酸アミド又はイミド化合物(b)及び金属アルキル化合物(c)の組み合わせから成る触媒系を使用してα-オレフィン低重合反応を行うが、反応系に特定の第4成分を存在させるならば、触媒活性および三量体の選択率が更に向上するので好ましい。斯かる第4成分としては、ハロゲン含有化合物、下記一般式(4)又は(5)で表される化合物、または、下記一般式(6)で表される化合物が挙げられる。

【0037】



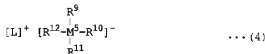
【0040】一般式(6)中、R¹⁶は、水素原子、炭素数1〜30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、ハロゲン化アルキル基、アシル基C(=O)R¹⁷(R¹⁷はR¹⁶と同じ定義であり、R¹⁶と異なってもよい)、または、R¹⁶SO₂基(R¹⁷はR¹⁶と同じ定義であり、R¹⁶と異なってもよい)を表す。

【0041】第4成分として用いるハロゲン含有化合物は、ハロゲン原子が含まれる化合物であればよい。中でも、周期律表のIIIA、IIIB、IVA、IVB、VB、VIB族から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物が好ましく、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の何れでもよいが、好ましくは、塩素、臭素である。また、前記したアルミニウム化合物は、ハロゲンを含む化合物であってよい。

【0042】ハロゲン含有化合物としては、金属ハロゲン化合物やハロゲン化炭化水素が挙げられ、金属ハロゲン化合物には無機金属ハロゲン化合物や有機金属ハロゲン化合物が挙げられ、また、ハロゲン化炭化水素には、鎖状ハロゲン化炭化水素、環状炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素等があげられる。

【0043】ハロゲン含有化合物の具体例としては、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ヘキサクロロベンゼン、1,3,5トリクロロベンゼン、トリチルクロリド、四塩化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ガリウム、四塩化ス

*【化11】



【0038】一般式(4)及び(5)中、M⁵及びM³は、周期律表のIIIB、IVB、VB、VIB族から選ばれる金属元素であり、R⁹〜R¹⁴は、有機基、無機基または陰性原子を表し、[L]⁺は、周期律表のIA、VIIA、VIII、IB及びIIIB〜VIB族から選ばれる元素を含むカチオンを表す。

【0039】

【化12】

... (6)

ズ、トリプチルスズクロリド、ジプチルスズジクロリド、ジプチルスズジプロミド、三塩化リチウム、三塩化アンチモン、トリエチルヘキサクロロアンチモンネート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス、三臭化ホウ素、三塩化アルミニウム、四臭化炭素、プロモホルム、ジプロモメタン、ベンチルプロミド、プロモベンゼン、ヨードメタン、四臭化ケイ素、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニウム、スズトリフルオロメタンスルホネート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、タープシルジメチルトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。これらの中では、液状の化合物は溶媒として使用してもよく、また、これらは、単独で使用する他、2種類以上の混合物として使用することも出来る。

【0044】第4成分として使用される一般式(4)又は(5)で表される化合物は、非配位性のルイス酸を含む化合物を意味し、以下「化合物(A)」又は「(B)」を以て表すこととする。一般式中、M⁵及びM³は、周期律表のIIIB族、IVB族、VB族およびVIB族から選ばれる元素であり、M⁵及びM³としては、特に、B、Al、In等が好適に使用される。

【0045】R⁹〜R¹⁵は、有機基、無機基または陰性原子であり、水素原子、ジアルキルアミノ基、炭素数1〜20のアルコキシ基、炭素数6〜20のアリールオキシ基、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数6〜20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1〜20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1〜20のアシルオキシ基、炭素数1〜20のアルコキシアリール基、炭素数1〜20のハロゲン置換アルコキシアリール基、有機メタロイド基またはハロゲン原子などから選ばれ、その2つ以上が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0046】R⁹〜R¹⁵としては、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリル基、2,5-

11

ジメチルピロリル基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、フェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 6-tert-ブチルフェノキシ基、ナフチルフェノキシ基、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基、フェニル基、3-メチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル基、ベンジル基、 p -フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、3-メトキシフェニル基、2, 4-ジメトキシフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、3, 5-ジメトキシフェニル基、2, 3-ジメトキシフェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、2, 3, 5-トリメトキシフェニル基、2, 3, 4-トリメトキシフェニル基、3, 5-ビス(1-メトキシ-2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニル基、3-(1-メトキシ-2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニル基、3-(1-メトキシ-2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニル基、3-(1-メトキシ-2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニル基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシル基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ペンタフルオロテルルオキシ基、F、C 1、B r、I 等が挙げられる。

【0047】一般式(4)中、 $[L]^*$ は、周期律表のIA族、VIIA族、VIIIB族、IB族およびIIIB族 \sim VIB族から選ばれる元素を含むカチオンを示す。Lは、 M^+ 、 M^0 、 R^{1+} 、 R^{2+} 、 E^+ 、 R^{2+} 、 R^{2+} 、 R^{2+} 又は E^+ 、 R^{2+} 、 R^{2+} 、 R^{2+} で表されるものであり、 M^+ は、周期律表のIA族、IB族およびIIIB族から選ばれる元素、 M^0 は、VIIA族およびVIIIB族から選ばれる元素、 E^+ は、炭素原子、酸素原子または硫黄原子、 E^{2+} は、窒素原子またはリン原子を示す。 M^+ としては、特に、Li、Na、K、Ag等、 M^0 としては、特に、Mn、Fe、Co、Niが好適である。

【0048】 R^{1+} 及び R^{2+} は、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基またはフルオレニル基から選ばれる置換基であり、互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{1+} 及び R^{2+} の置換シクロペンタジエニル基の置換基は、通常、炭素数が1 \sim 6

12

のアルキル基であり、置換基の数は1 \sim 5の整数である。 R^{1+} 及び R^{2+} の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、 n -ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

【0049】 R^{1+} \sim R^{2+} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1 \sim 20のアルキル基、炭素数6 \sim 20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基または有機メタロイド基から選ばれ、具体的には、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、3-メチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、3-tert-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル基、F、C 1、B r、I 等が挙げられる。

【0050】化合物(A)又は(B)の中では、 M^+ 又は M^0 がホウ素である化合物が特に好ましく、化合物(A)の中では、具体的には、下記の化合物が特に好ましい。

【0051】Lが M^+ の化合物としては、テトラフェニルボレート銀、テトラフェニルボレートナトリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートリチウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート銅、テトラフルオロボレート銀、テトラフルオロヒ素酸銀、テトラフルオロアンチモン酸銀等が好適である。

【0052】Lが M^0 、 R^{1+} 、 R^{2+} の化合物としては、テトラフェニルボレートフルロセニウム、テトラフェニルボレートマンガン(テトラフェニルボレート)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートフルロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートデカメチルフルロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートアセチルフルロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートホルミルフルロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートシアノフルロセニウム等が好適である。

【0053】Lが E^+ 、 R^{1+} 、 R^{2+} 、 R^{2+} の化合物としては、テトラフェニルボレートトリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートトリチル、テトラフェニルボレートメチルフルロセニウム、テトラフルオロベンジルジメチルフルロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートベンジルジメチルフルロセニウム等が好適である。

【0054】Lが E^{2+} 、 R^{2+} 、 R^{2+} 、 R^{2+} の化合物としては、テトラフェニルボレートアンモニウム、テトラフェニルボレートトリエチルアンモニウム、テトラフェニルボレートトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルボレートトリメチルアンモニウム、テトラフル

14

- (トリフルオロメチル) エチル) フェニルポレートジ
 メチルアンモニウム、テトラフェニルポレートテトラエ
 チルアンモニウム、テトラフェニルポレートメチルトリ
 (n-ブチル) アンモニウム、テトラフェニルポレー
 ベンジルトリ (n-ブチル) アンモニウム、テトラフェ
 ニルポレトリメチルアンモニウム、テトラフェニル
 ポレートジメチルフェニルアンモニウム、テトラフェ
 ニルポレートメチルトリフェニルアンモニウム、テトラ
 フェニルポレートメチルピリジニウム、テトラフェニル
 10 ポレートベンジルトリジニウム、テトラフェニルポレー
 トメチル (2-シアノピリジニウム)、テトラキス (ベン
 タルオロフフェニル) ポレート (テトラエチルアンモ
 ニウム)、テトラキス (ベンタフルオロフェニル) ポレ
 ート (メチルトリ (n-ブチル) アンモニウム)、テト
 ラキス (ベンタフルオロフェニル) ポレート (ベンジルト
 リ (n-ブチル) アンモニウム)、テトラキス (ベン
 タフルオロフェニル) ポレートメチル (4-シアノピリ
 ジニウム)、テトラキス (ベンタフルオロフェニル) ポ
 レートベンジルトリジニウム等が特許である。

20 【0055】化合物(B)の中では、具体的には、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリス(3,5-ピズ(1-メトキシ)-2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニルホウ素、トリス(3-(1-メトキシ)-2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニルホウ素、トリス(3-(2,2-トリフルオロ-1-(2,2-トリフルオロオキシ)エチル)-1-(トリフルオロメチル)エチル)フェニルホウ素、トリス(3,5-ピズ(2,2-トリフルオロ-1-(2,2-トリフルオロオキシ)エチル)フェニルホウ素、トリフェニルホウ素、ペンタフルオロテルオキシ)ホウ素などが特に好ましい。

【0056】第4成分として用いられる一般式(6)で表される化合物として、メタノール、エタノール、プロパノール、プロペンオール、プロピノール、2-プロペンオール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレンジグリコール、トリエチレンジグリコール、ベンジレンジグリコール、1-フェニルエタノール、1-フェニルプロパノール、シナムアルコール、トリフルオロメタノール、ビストリフルオロメチルメタノール等のアルコール類、フェノール、ジエーテル、フェノール、カテコール等のフェノール類、酢酸、酪酸、シュウ酸、安息香酸などのカルボン酸類、 α -トールエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸類などが挙げられる。これらの中では、スルホン酸類が好ましく、トリフルオロメタンスルホン酸が特に好ましい。

50 【0057】本発明においては、上記の各触媒成分から

15

成る触媒系を使用して溶液中で α -オレフィンの低重合を行なう。各触媒成分と α -オレフィンとの接触態様は、特に限定されないが、次のような接触態様が好ましい。

【0058】1) 酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィン及びクロム化合物を導入する方法。

2) クロム化合物および酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィン及び金属アルキル化合物を導入する方法。

3) クロム化合物および金属アルキルを含む溶液中に α -オレフィン及び酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

4) クロム化合物を含む溶液中に α -オレフィン、酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物を導入する方法。

5) 金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物および酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

6) 酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物および金属アルキル化合物を導入する方法。

7) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィンを導入する方法。

8) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物および α -オレフィンをそれぞれ同時に独立に反応器に導入する方法。

【0059】また、溶媒中に各成分を独立に又は予め適宜混合した混合物を供給して反応を行ってもよい。例えば、次の態様が挙げられる。

【0060】1) 溶媒中にクロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキルおよび α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

2) 溶媒中にクロム化合物、酸アミド又はイミド化合物と金属アルキルの混合物および α -オレフィンを同時に供給する方法。

3) 溶媒中にクロム化合物と酸アミド又はイミド化合物の混合物、金属アルキル及び α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

【0061】また、ハロゲン含有化合物や一般式(4)～(6)で表される化合物などを第4成分と表現した場合、各触媒成分と α -オレフィンとの次の様な接触態様が例示される。

【0062】1) 酸アミド又はイミド化合物、第4成分および金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィン及びクロム化合物を導入する方法。

2) 酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィン、第4成分およびクロム化合物を導入する方法。

16

3) クロム化合物、第4成分および酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィン及び金属アルキル化合物を導入する方法。

4) クロム化合物および酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィン、第4成分および金属アルキル化合物を導入する方法。

5) クロム化合物、第4成分および金属アルキルを含む溶液中に α -オレフィン及び酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

10 6) クロム化合物および金属アルキルを含む溶液中に α -オレフィン、第4成分および酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

7) クロム化合物および第4成分を含む溶液中に α -オレフィン、酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物を導入する方法。

8) クロム化合物を含む溶液中に α -オレフィン、酸アミド又はイミド化合物、第4成分および金属アルキル化合物を導入する方法。

9) 金属アルキル化合物および第4成分を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物、及び酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

10) 金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物、第4成分および酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

11) 酸アミド又はイミド化合物および第4成分を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物および金属アルキル化合物を導入する方法。

12) 酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物、第4成分および金属アルキル化合物を導入する方法。

13) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物および第4成分を含む溶液中に α -オレフィンを導入する方法。

14) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィンおよび第4成分を導入する方法。

15) 第4成分を含む溶液中にクロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物および α -オレフィンを導入する方法。

40 16) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物、第4成分および α -オレフィンをそれぞれ同時に独立に反応器に導入する方法。

【0063】そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。2種以上の金属アルキル化合物の混合物を使用する場合や2種以上の溶媒を混合して使用する場合は、その混合される各々の成分は、予め混合されていてもよいが、必ずしもその必要はなく、別々に反応器に導入することも可能である。

【0064】また、溶媒中に各成分を独立に又は予め適宜混合した混合物を供給して反応を行ってもよい。例え

17

ば、次の様な態様が挙げられる。

【0065】1) 溶媒中にクロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル、第4成分および α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

2) 溶媒中にクロム化合物、酸アミド又はイミド化合物と金属アルキルの混合物、第4成分および α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

3) 溶媒中にクロム化合物と酸アミド又はイミド化合物の混合物、金属アルキル、第4成分および α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

4) 溶媒中にクロム化合物と第4成分の混合物、酸アミド又はイミド化合物の混合物、金属アルキル及び α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

5) 溶媒中にクロム化合物、酸アミド又はイミド化合物の混合物、金属アルキルと第4成分の混合物および α -オレフィンを独立に同時に供給する方法。

【0066】本発明において、原料 α -オレフィンとしては、炭素数が2〜30の置換または非置換の α -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン等が挙げられる。特に、原料 α -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからの三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0067】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、デカリン等の炭素数1〜20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0068】また、反応溶媒として、反応原料の α -オレフィンそれ自体または主原料以外の α -オレフィンを使用することも出来る。反応溶媒用としては、炭素数が4〜30の α -オレフィンが使用されるが、常温で液状の α -オレフィンが特に好ましい。

【0069】特に、反応溶媒としては、炭素数が4〜10の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することも出来る。更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0070】本発明において、クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常 $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \text{ mol}$ 、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-5} \sim 0.05 \text{ mol}$ の範囲とされる。一方、金属アルキル化合物の使用量は、クロム化合物1 mol当たり、通常 5 mol 以上である

18

が、触媒活性および三量体の選択率の観点から、 0.1 mol 以上とするのがよい。そして、上限は、通常 $1.0 \times 10^4 \text{ mol}$ である。また、酸アミド及びイミド化合物の使用量は、クロム化合物1 mol当たり、通常 0.001 mol 以上であり、好ましくは $0.005 \sim 10.0 \text{ mol}$ 、更に好ましくは $0.01 \sim 10.0 \text{ mol}$ の範囲とされる。また、第4成分として使用されるハロゲン含有化合物および前記一般式(4)〜(6)で表される化合物の使用量は、クロム化合物1 mol当たり、通常 0.001 mol 以上であり、好ましくは 0.01 mol 以上である。そして、その上限は、特に制限されないが、通常 $1.0 \times 10^4 \text{ mol}$ である。

【0071】本発明においては、クロム化合物(a)、酸アミド又はイミド化合物(b)及び金属アルキル化合物(c)、及び第4成分として使用されるハロゲン含有化合物および前記一般式(4)〜(6)で表される化合物(d)のモル比(a):(b):(c):(d)は1:0, 1:10:1:100:0, 1:2:0が好ましく、1:1:5:5:50:1:1:10が特に好ましい。所かる特定条件の結合により、 α -オレフィン低重合体として、例えば、ヘキセンを90%以上(全生成量に対する割合)の収率で製造することが出来、しかも、ヘキセン中の1-ヘキセンの純度を99%以上に高めることが出来る。

【0072】反応温度は、通常 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ で、好ましくは $0 \sim 150^\circ\text{C}$ で、更に好ましくは $20 \sim 130^\circ\text{C}$ である。一方、反応圧力は、常圧ないし 250 kg/cm^2 の範囲から選択し得るが、通常は、 100 kg/cm^2 の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5〜6時間の範囲とされる。また、反応形式は、回分式、半回分式または連続式の何れであってもよい。そして、反応時に水素を向上させるならば、触媒活性および三量体の選択率の両方に認められるので好ましい。また、水素の共存により、副生するポリマーの性状が付着性の少ない粉状となる効果も得られる。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常 $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $1.0 \sim 80 \text{ kg/cm}^2$ の範囲とされる。

【0073】反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用して行われ、回収された α -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することが出来る。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に有利に製造することが出来る。そして、公知の重合触媒を使用した重合反応により、本発明の製造方法で得られた1-ヘキセンから有用な樹脂であるL-LDPEを製造することが出来る。

【0074】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更

19

に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、反応条件は、表2〜7にまとめて示した。また、反応結果は、表8〜18にまとめて示した。反応時間は、全て0.5時間とした。

【0075】実施例1

120℃の乾燥器で加熱乾燥した300mlのオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒成分フィード管を取り付けておいた。シクロヘキサン(120ml)、マレイミド(0.156mmol)のヘプタン溶液およびトリエチルアルミニウム(0.779mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側に仕込み、一方、触媒成分フィード管にクロム(111)2-エチルヘキサノエート(25mg, 0.052mmol)のn-ヘプタン溶液を仕込んだ。n-ヘプタンの全重量は5mlであった。この時点では、クロム化合物とトリエチルアルミニウムは接触していない。

【0076】まず、オートクレーブを80℃に加熱し、次いで、80℃でエチレンを触媒成分フィード管より導入了。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されエチレンの低重合が開始された。エチレンを全圧が35kg/cm² Gになるまで導入し、以後、全圧を35kg/cm² Gに、反応温度を80℃に維持した。0.5時間後、オートクレーブ中にエタノール圧入して反応を停止した。オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、濾過機によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を分離除去してα-オレフィン低重合体を回収した。ガスクロマトグラフによるα-オレフィン低重合体の組成分析を行った。

【0077】実施例2

実施例1において、溶媒量と触媒成分仕込量を変更した。すなわち、シクロヘキサン(48ml)、マレイミド(0.062mmol)トリエチルアルミニウム(0.311mmol)、クロム(111)2-エチルヘキサノエート(10mg, 0.021mmol)、n-ヘプタン(2ml)を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0078】実施例3

実施例1において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、マレイミドのn-ヘプタン溶液およびクロム(111)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側に、一方、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液を触媒成分フィード管に仕込んだ他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0079】実施例4

実施例2において、トリエチルアルミニウム(0.311mmol)のn-ヘプタン溶液の代わりに、トリエチ

20

ルアルミニウム(0.311mmol)のn-ヘプタン溶液およびエチルアルミニウムジクロリド(0.042mmol)のn-ヘプタン溶液を使用した他は、実施例2記載の方法で反応を行った。

【0080】実施例5

実施例1において、マレイミドの代わりに、3-メチルマレイミドを使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0081】実施例6

10 実施例1において、マレイミドの代わりに、3,4-ジメチルマレイミドを使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0082】実施例7

実施例2において、マレイミドの代わりに3,4-ジクロロマレイミドを使用した他は、実施例2記載の方法で反応を行った。

【0083】実施例8

20 実施例1において、マレイミドの代わりに、マレイミド銀塩を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0084】実施例9

実施例3において、マレイミドの代わりに、マレイミド銀塩を使用した他は、実施例3記載の方法で反応を行った。

【0085】実施例10

実施例4において、マレイミドの代わりに、3,4-ジメチルマレイミドを使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0086】実施例11

30 実施例4において、マレイミドの代わりに、3,4-ジクロロマレイミドを使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0087】実施例12

実施例1において、シクロヘキサン(55ml)、マレイミド(0.078mmol)、トリアルキルアルミニウム(0.390mmol)、クロム(111)2-エチルヘキサノエート(12.5mg, 0.026mmol)、n-ヘプタン(5ml)を使用し、トリアルキルアルミニウムとしてトリイソブチルアルミニウムを使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0088】実施例13

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、ジエチルアルミニウムクロリドを使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0089】実施例14

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、セスキアルミニウムクロリドを使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0090】実施例15

50 実施例2において、シクロヘキサンの代わりに、ヘプタ

ンを使用した他は、実施例2記載の方法で反応を行った。

【0091】実施例16

実施例1において、シクロヘキサン(120ml)の代わりに、シクロヘキサン(120ml)及びトルエン(2.5ml)を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0092】実施例17

実施例4において、シクロヘキサン(48ml)の代わりに、シクロヘキサン(48ml)及びトルエン(1ml)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0093】実施例18

実施例1において、シクロヘキサン(120ml)の代わりに、シクロヘキサン(120ml)及びジクロロホルム(0.5ml)を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0094】実施例19

実施例1において、シクロヘキサン(120ml)の代わりに、シクロヘキサン(120ml)及びジクロロメタン(0.3ml)を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0095】実施例20

実施例1において、シクロヘキサン(120ml)の代わりに、シクロヘキサン(120ml)及びジクロロメタン(1.55ml)を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0096】実施例21

実施例1において触媒成分仕込量を変更した。すなわち、マレイミド(0.039mmol)、トリエチルアルミニウム(0.195mmol)、クロム(III)2-エチルヘキサノエート(6.3mg、0.013mmol)を使用した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0097】実施例22

実施例4において溶媒量と触媒仕込量を変更した。すなわち、シクロヘキサン(120ml)、マレイミド(0.156mmol)、トリエチルアルミニウム(0.779mmol)、エチルアルミニウムジクロリド(0.104mmol)、クロム(III)2-エチルヘキサノエート(2.5mg、0.0052mmol)、n-ヘプタン(5ml)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0098】実施例23

実施例1において、トリエチルアルミニウムの仕込量を3.11mmolに変更した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0099】実施例24

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの仕込量を0.073mmolに変更した他は、実施例4記

載の方法で反応を行った。

【0100】実施例25

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの仕込量を0.208mmolに変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0101】実施例26

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの仕込量を0.126mmolに変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0102】実施例27

実施例4において、トリエチルアルミニウムの仕込量を0.934mmolに変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0103】実施例28

実施例4において、触媒仕込量を変更した。すなわち、マレイミド(0.108mmol)、トリエチルアルミニウム(0.42mmol)、エチルアルミニウムジクロリド(0.062mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0104】実施例29

実施例1において、マレイミドの仕込量を0.052mmolに変更した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0105】実施例30

実施例1において、マレイミドの仕込量を0.260mmolに変更した他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0106】実施例31

実施例1において、エチレン導入時のオートクレーブの温度および反応温度を115℃に変更する他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0107】実施例32

実施例3において、エチレン導入時のオートクレーブの温度および反応温度を115℃に変更する他は、実施例3記載の方法で反応を行った。

【0108】実施例33

実施例22において、クロム(III)2-エチルヘキサノエート(25mg、0.052mmol)を使用し、エチレン導入時のオートクレーブの温度と反応温度を50℃に変更し、反応時の圧力を20kg/cm²Gに変更する他は、実施例22記載の方法で反応を行った。

【0109】実施例34

実施例1において、反応時の全圧を60kg/cm²Gに変更する他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0110】実施例35

実施例1において、反応時の全圧を20kg/cm²Gに変更する他は、実施例1記載の方法で反応を行った。

【0111】実施例36

実施例1と同様にして、マレイミド、トリエチルアルミニ

ウム、クロム(111)(2-エチルヘサノエート)をオートクレープに仕込んだ。水素を 3.5 kg/cm^2 導入し、オートクレープを 80°C に加熱した。 80°C でエチレンを触媒成分フィード管より全圧が 38.5 kg/cm^2 Gになるまで導入し、以後、 80°C 、 38.5 kg/cm^2 Gを維持して反応を行った

【0112】実施例37

実施例36において、水素の仕込み圧を 7 kg/cm^2 、反応時の全圧を 42 kg/cm^2 Gに変更する他は、実施例36記載の方法で反応を行った。

【0113】実施例38

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、四塩化スズ(0.032 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0114】実施例39

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチンジクロリド(0.063 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0115】実施例40

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチンジブプロミド(0.084 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0116】実施例41

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチンジブプロミド(0.021 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0117】実施例42

実施例33において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、四塩化炭素(0.104 mmol)を使用した他は、実施例33記載の方法で反応を行った。

【0118】実施例43

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、テトラクロロエタン(0.062 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0119】実施例44

実施例42において、四塩化炭素の代わりに、ジクロロメタン(23.4 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0120】実施例45

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、四塩化炭素(0.084 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0121】実施例46

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチンジブプロミド(0.084 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0122】実施例47

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、ペンチルチンジブプロミド(0.084 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0123】実施例48

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチンジクロリド(0.084 mmol)及びジブチルチンジブプロミド(0.021 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0124】実施例49

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチンジクロリド(0.062 mmol)及びジブチルチンジブプロミド(0.010 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0125】実施例50

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、ジブチルチンジクロリド(0.062 mmol)及びジブチルチンジブプロミド(0.002 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0126】実施例51

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、ジエチルアルミニウムジクロリド(0.168 mmol)及び四塩化炭素(0.042 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0127】実施例52

実施例42において、四塩化炭素の代わりに、 t -ブチルジメチルシリルトリフラート(0.26 mmol)を使用した他は、実施例42記載の方法で反応を行った。

【0128】実施例53

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、トリスベンチルオロフェニルボラン(0.042 mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0129】実施例54

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、別容器にて n -ヘプタン中でトリフルオロメタンスルホン酸(0.126 mmol)とトリエチルアルミニウム(0.125 mmol)を混合して反応させた溶液を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0130】実施例55

実施例54において、別容器で混合して反応させる触媒成分の仕込量をトリフルオロメタンスルホン酸(0.415 mmol)、トリエチルアルミニウム(0.411 mmol)に変更した他は、実施例54記載の方法で反応した。

【0131】実施例56

実施例54において、別容器で混合して反応させる触媒成分の仕込量をトリフルオロメタンスルホン酸(1.246mmol)、トリエチルアルミニウム(0.411mmol)に変更した他は、実施例54記載の方法で反応した。

【0132】実施例57

実施例54において、トリフルオロメタンスルホン酸の代わりに、エタノールを使用した他は、実施例54記載の方法で反応を行った。

【0133】実施例58

実施例42において、四塩化炭素の代わりに、ピストリフルオロメチルメタノール(0.104mmol)を使用した他は、実施例42記載の方法で反応を行った。

【0134】実施例59

実施例4において、エチルアルミニウムジクロリドの代わりに、2,5-ジ-tert-ブチルフェノール(0.104mmol)を使用した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0135】実施例60

実施例2において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液、および、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ側に、一方、マレイミドのn-ヘプタン溶液を触媒成分フィード管に変更した他は、実施例2記載の方法で反応を行った。

【0136】実施例61

実施例2において、シクロヘキサン、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液、および、マレイミドのn-ヘプタン溶液の全てをオートクレーブ側に仕込んだ他は、実施例2記載の方法で反応を行った。

【0137】実施例62

実施例4において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、マレイミドのn-ヘプタン溶液、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液、および、エチルアルミニウムジクロリドのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ側に、一方、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液を触媒成分フィード管に変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0138】実施例63

実施例4において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、マレイミドのn-ヘプタン溶液、および、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ側に、一方、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液、および、エチルアルミニウムジクロリドのn-ヘプタン溶液を触媒成分フィード管に変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0139】実施例64

実施例4において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、マレイミドのn-ヘプタン溶液、および、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ側に、一方、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液およびエチルアルミニウムジクロリドのn-ヘプタン溶液を触媒成分フィード管に変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0140】実施例65

実施例4において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液、および、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液をオートクレーブ側に、一方、マレイミドのn-ヘプタン溶液およびエチルアルミニウムジクロリドのn-ヘプタン溶液を触媒成分フィード管に変更した他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0141】実施例66

実施例4において、触媒成分の仕込場所を変更した。すなわち、シクロヘキサン、クロム(III)2-エチルヘキサノエートのn-ヘプタン溶液、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液、エチルアルミニウムジクロリドのn-ヘプタン溶液、および、マレイミドのn-ヘプタン溶液の全てをオートクレーブ側に仕込んだ他は、実施例4記載の方法で反応を行った。

【0142】表2~7中、溶媒種類の記号A~Iは次の表1に示す溶媒を表す(CHX:シクロヘキサン、HP:n-ヘプタン、TL:トルエン)。

【0143】

【表1】

A: CHX (120ml) + HP (5ml)
B: CHX (48ml) + HP (2ml)
C: HP
D: CHX (55ml) + HP (5ml)
E: CHX (120ml) + HP (5ml) + TL (2.5ml)
F: CHX (48ml) + HP (2ml) + TL (1ml)
G: CHX (120ml) + HP (5ml) + CHCl₃ (0.5ml)
H: CHX (120ml) + HP (5ml) + CH₂Cl₂ (0.30ml)
I: CHX (120ml) + HP (5ml) + CH₂Cl₂ (1.55ml)

27

【0144】また、表2～7中の「Cr (2EHA)」はクロム(III) 2-エチルヘキサノエート、「Et Al」はトリエチルアルミニウムを表し、表8～18中の「HX」は1-hexeneを表す。

【0145】また、表2～7中の接触方法の各記号は次の態様を表す。

a) 酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物(及び第4成分)を含む溶液中に α -オレフィン及びクロム化合物を導入する方法。

b) クロム化合物および酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィン及び金属アルキル化合物を導入する方法。

c) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィンを導入する方法。

d) クロム化合物、金属アルキル及び酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィンを導入する方法。

e) クロム化合物、第4成分および酸アミド又はイミド*

28

*化合物を含む溶液中に α -オレフィン及び金属アルキル化合物を導入する方法。

f) クロム化合物および酸アミド又はイミド化合物を含む溶液中に α -オレフィン、第4成分および金属アルキル化合物を導入する方法。

g) 酸アミド又はイミド化合物および金属アルキル化合物を含む溶液中に α -オレフィン、第4成分およびクロム化合物を導入する方法。

h) クロム化合物および金属アルキルを含む溶液中に α -オレフィン、第4成分および酸アミド又はイミド化合物を導入する方法。

i) クロム化合物、酸アミド又はイミド化合物、金属アルキル化合物および第4成分を含む溶液中に α -オレフィンを導入する方法。

【0146】また、表8～18中の触媒効率の単位はg- α -オレフィン/1g-クロム、触媒活性の単位はg- α -オレフィン/1g-クロム・hrである。

【0147】

【表2】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
溶媒種類	A	B	A	B	A	A
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.052	0.021	0.052	0.021	0.052	0.052
マレイミド類 (mmol)	0.156	0.062	0.156	0.062	0.156	0.156
Et ₃ Al (mmol)	0.779	0.311	0.779	0.311	0.779	0.779
第4成分種類	—	—	—	(1)	—	—
第4成分 (mmol)	—	—	—	0.042	—	—
接触方法	a	a	b	a	a	a
反応温度 (°C)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

	実施例			
	7	8	9	10
溶媒種類	B	A	A	B
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.021	0.052	0.052	0.021
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.156	0.156	0.062
Et ₃ Al (mmol)	0.311	0.779	0.779	0.311
第4成分種類	—	—	—	(1)
第4成分 (mmol)	—	—	—	0.042
接触方法	a	a	b	a
反応温度 (°C)	80	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	35	35	35	35

	実施例			
	11	12	13	14
溶媒種類	B	B	C	E
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.052
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.062	0.062	0.062
Et ₃ Al (mmol)	0.311	0.311	0.311	0.311
第4成分種類	—	—	—	—
第4成分 (mmol)	—	—	—	—
接触方法	a	a	a	a
反応温度 (°C)	80	80	80	80
エチレン圧 (kg/cm ² G)	35	35	35	35

(注) (1) EtAlCl₂、(2) iBu₂Al

【0148】

【表3】

	実施例					
	13	14	15	16	17	18
溶媒種類	B	B	C	E	F	G
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.052	0.021	0.052
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.062	0.062	0.156	0.062	0.156

29						
Et ₃ Al (mmol)	0.311	0.311	0.311	0.779	0.311	0.779
第4成分種類	(3)	(4)	—	—	(1)	—
第4成分 (mmol)	0.042	0.042	—	—	0.042	—
接触方法	a	a	a	a	a	a
反応温度 (°C)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (Kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

実施例

	19	20	21	22	23	24
溶媒種類	H	I	A	A	A	B
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.052	0.052	0.013	0.0052	0.052	0.021
マレイミド類 (mmol)	0.156	0.156	0.039	0.156	0.156	0.062
Et ₃ Al (mmol)	0.779	0.779	0.389	0.779	3.110	0.311
第4成分種類	—	—	—	(1)	—	(1)
第4成分 (mmol)	—	—	—	0.104	—	0.073
接触方法	a	a	a	a	a	a
反応温度 (°C)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (Kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

(注) (3) : Et₂AlCl、(4) : Et₃Al₂Cl₃

* * 【表4】

実施例

	25	26	27	28	29	30
溶媒種類	B	B	B	B	A	A
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.021	0.052	0.052
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.062	0.062	0.108	0.052	0.260
Et ₃ Al (mmol)	0.311	0.311	0.934	0.420	0.779	0.779
第4成分種類	(1)	(1)	(1)	(1)	—	—
第4成分 (mmol)	0.208	0.126	0.042	0.062	—	—
接触方法	a	a	a	a	a	a
反応温度 (°C)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (Kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

実施例

	31	32	33	34	35	36
溶媒種類	A	A	A	A	A	A
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052	0.052
マレイミド類 (mmol)	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156	0.156
Et ₃ Al (mmol)	0.779	0.779	0.779	0.779	0.779	0.779
第4成分種類	—	—	(1)	—	—	—
第4成分 (mmol)	—	—	0.104	—	—	—
接触方法	a	b	a	a	a	a
反応温度 (°C)	115	115	50	80	80	80
エチレン圧 (Kg/cm ² G)	35	35	35	60	20	38.5

【表5】

実施例

	37	38	39	40	41	42
溶媒種類	A	B	B	B	B	A
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.052	0.021	0.021	0.021	0.021	0.052
マレイミド類 (mmol)	0.156	0.062	0.062	0.062	0.062	0.156
Et ₃ Al (mmol)	0.779	0.311	0.311	0.311	0.311	0.779

【0149】

【0150】

	31			32		
第4成分種類	—	(5)	(6)	(13)	(13)	(7)
第4成分 (mmol)	—	0.032	0.063	0.084	0.021	0.104
接触方法	a	a	a	a	a	a
反応温度 (°C)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (Kg/cm ² G)	42	35	35	35	35	35
実施例						
	43	44	45	46	47	48
溶媒種類	B	A	B	B	B	B
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.021	0.052	0.021	0.021	0.021	0.021
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.156	0.062	0.062	0.062	0.062
Et ₃ Al (mmol)	0.311	0.779	0.311	0.311	0.311	0.311
第4成分種類	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(6)
第4成分 (mmol)	0.062	23.4	0.084	0.084	0.084	0.084
第4成分種類	—	—	—	—	—	(13)
第4成分 (mmol)	—	—	—	—	—	0.021
接触方法	a	a	a	a	a	a
反応温度 (°C)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (Kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35
(注) (5) SnCl ₄ , (6) Bu ₃ SnCl ₂ , (7) CCl ₄ , (8) Cl ₂ CHCHCl ₂ , (9) CH ₂ Cl ₂ , (10) CBr ₄ , (11) CH ₂ Br ₂ , (12) C ₆ H ₅ Br, (13) Bu ₂ SnBr ₂						
* * 【表6】						

【0151】

	実施例					
	49	50	51	52	53	54
溶媒種類	B	B	B	A	B	B
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.052	0.021	0.021
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.062	0.062	0.156	0.062	0.062
Et ₃ Al (mmol)	0.311	0.311	0.311	0.779	0.311	0.436
第4成分種類	(6)	(6)	(3)	(14)	(15)	(16)
第4成分 (mmol)	0.062	0.062	0.168	0.260	0.042	0.126
第4成分種類	(13)	(13)	(10)	—	—	—
第4成分 (mmol)	0.010	0.002	0.042	—	—	—
接触方法	a	a	a	a	a	a
反応温度 (°C)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (Kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35
実施例						
	55	56	57	58	59	60
溶媒種類	B	B	B	A	B	B
Cr(2EHA) ₃ (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.052	0.021	0.021
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.062	0.062	0.156	0.062	0.062
Et ₃ Al (mmol)	0.722	0.722	0.436	0.779	0.311	0.311
第4成分種類	(16)	(16)	(17)	(18)	(19)	—
第4成分 (mmol)	0.415	1.246	0.126	0.104	0.104	—
接触方法	a	a	a	a	a	c
反応温度 (°C)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (Kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35
(注) (14) t-BuMe ₂ SiOSi(CH ₃) ₂ CF ₃ , (15) B(C ₆ H ₅) ₃ , (16) CF ₃ SO ₂ H, (17) C ₆ H ₅ OH, (18) (CF ₃) ₂ CHOH, (19) 2,6-(t-Bu) ₂ C ₆ H ₃ OH						
【表7】						

【0152】

33

34

実施例						
	61	62	63	64	65	66
溶媒種類	B	B	B	B	B	B
Cr(ZHA) ₂ (mmol)	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
マレイミド類 (mmol)	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062
Et ₃ Al (mmol)	0.311	0.311	0.311	0.311	0.311	0.311
第4成分種類	—	①	①	①	①	①
第4成分 (mmol)	—	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
接触方法	d	e	f	g	h	i
反応温度 (℃)	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 (Kg/cm ² G)	35	35	35	35	35	35

【0153】

* * 【表8】

実施例						
	1	2	3	4	5	6
<生成物量(g)>	7.31	3.11	18.7	25.7	4.93	9.46
<組成分布(wt%)>						
C ₄	11.0	14.6	6.1	0.3	41.7	29.2
C ₆ 全体	50.8	49.6	52.4	67.7	25.7	15.1
C ₆ 中のHX含量(wt%)	91.7	91.8	89.4	92.6	85.6	75.2
C ₈	3.6	3.4	3.8	0.4	2.6	2.5
C ₁₀₋₂₀	17.7	16.6	24.8	29.6	13.6	8.9
C ₂₂₋₃₀	0.8	0.6	1.3	0.6	0.6	0.0
Wax	0.0	0.0	0.3	0.1	—	—
副生PE	16.1	15.1	11.1	1.3	15.8	44.4
<触媒効率>	292	311	747	2567	197	378
<触媒活性>	5420	5770	13830	47540	3650	7010

【0154】

※ ※ 【表9】

実施例						
	7	8	9	10	11	12
<生成物量(g)>	5.08	3.27	1.45	3.33	4.57	8.30
<組成分布(wt%)>						
C ₄	1.6	10.6	15.2	3.5	0.1	10.1
C ₆ 全体	18.3	56.7	45.9	35.5	19.5	55.5
C ₆ 中のHX含量(wt%)	90.1	92.9	90.3	79.9	89.1	85.6
C ₈	0.8	4.4	4.2	1.0	—	4.8
C ₁₀₋₂₀	6.8	17.0	14.7	27.8	5.5	21.3
C ₂₂₋₃₀	0.3	0.9	0.4	0.4	0.0	1.0
Wax	0.2	0.0	—	0.0	—	0.5
副生PE	72.1	10.3	19.6	31.7	74.8	6.8
<触媒効率>	508	131	58	333	457	664
<触媒活性>	9410	2420	1070	6160	8470	12300

【0155】

【表10】

実施例						
	13	14	15	16	17	18
<生成物量(g)>	15.5	34.8	2.96	4.77	4.26	3.48

35					36	
<組成分布(wt%)>						
C ₄	1.5	0.2	9.1	15.7	0.2	0.3
C ₆ 全体	70.4	65.0	51.2	30.8	66.4	6.0
C ₆ 中のHX含量(wt%)	92.2	93.1	91.7	94.9	96.0	67.9
C ₈	2.0	0.3	4.3	4.8	0.5	—
C ₁₀₋₂₀	23.0	33.0	17.6	13.3	9.1	1.0
C ₂₂₋₃₀	1.2	0.2	0.9	1.6	0.2	0.0
Wax	0.2	0.0	0.5	0.5	0.1	—
副生PE	2.2	1.2	16.3	33.3	23.5	92.7
<触媒効率>	1545	3475	296	191	426	139
<触媒活性>	28610	64360	5480	3540	7890	2580

【0156】

* * 【表11】

	実施例					
	19	20	21	22	23	24
<生成物量(g)>	11.9	9.64	4.15	20.9	3.89	41.7
<組成分布(wt%)>						
C ₄	0.6	0.4	17.6	0.2	10.9	0.1
C ₆ 全体	64.6	48.1	51.3	74.6	58.7	68.6
C ₆ 中のHX含量(wt%)	95.8	96.9	90.8	93.8	90.7	94.1
C ₈	0.4	0.5	2.9	0.3	4.8	0.3
C ₁₀₋₂₀	11.0	6.4	14.8	22.8	15.6	29.7
C ₂₂₋₃₀	0.3	0.2	1.0	0.2	0.6	0.2
Wax	—	—	—	—	—	0.0
副生PE	23.2	44.5	12.4	1.9	9.4	1.1
<触媒効率>	477	386	665	8375	156	4173
<触媒活性>	8840	7140	12310	155100	1440	77280

【0157】

※30※ 【表12】

	実施例					
	25	26	27	28	29	30
<生成物量(g)>	4.45	5.13	15.4	26.3	1.01	6.97
<組成分布(wt%)>						
C ₄	0.3	0.3	1.4	0.1	19.0	9.5
C ₆ 全体	86.9	88.1	67.6	69.3	45.1	52.8
C ₆ 中のHX含量(wt%)	95.1	95.2	93.3	94.2	87.2	91.5
C ₈	0.2	—	2.2	0.3	5.6	4.0
C ₁₀₋₂₀	9.3	8.8	24.3	28.6	15.3	19.7
C ₂₂₋₃₀	—	—	1.9	0.1	0.2	1.1
Wax	—	—	0.6	—	—	0.1
副生PE	3.3	2.8	2.0	1.5	14.8	12.8
<触媒効率>	445	513	1545	2626	40	279
<触媒活性>	8250	9510	28600	48630	750	5160

【0158】

【表13】

実施例					
31	32	33	34	35	36

37						38
<生成物量(g)>	16.5	35.0	5.00	12.3	2.57	9.45
<組成分布(wt%)>						
C ₄	7.9	7.3	0.8	13.9	9.7	11.2
C ₆ 全体	51.4	45.3	68.5	46.0	51.1	55.5
C ₆ 中のHX含量(wt%)	90.7	87.1	92.2	91.0	90.5	89.4
C ₈	4.9	4.8	0.8	3.3	3.6	3.3
C ₁₀₋₂₀	21.6	21.3	24.3	16.7	16.1	21.6
C ₂₂₋₃₀	2.9	3.8	0.3	1.1	0.1	0.6
Wax	1.1	1.4	—	0.2	—	—
副生PE	10.2	16.0	6.8	18.7	18.8	7.8
<触媒効率>	659	1398	500	491	103	378
<触媒活性>	12210	25900	9250	9090	1900	7000

【0159】

* * 【表14】

	実施例					
	37	38	39	40	41	42
<生成物量(g)>	13.9	9.20	33.4	2.52	4.38	21.4
<組成分布(wt%)>						
C ₄	8.4	0.1	0.0	0.3	0.2	0.0
C ₆ 全体	57.8	83.2	70.4	85.6	83.9	73.2
C ₆ 中のHX含量(wt%)	89.8	95.8	94.1	95.7	95.1	94.8
C ₈	3.0	0.2	—	0.3	0.3	0.2
C ₁₀₋₂₀	22.5	13.4	28.7	11.1	12.1	19.6
C ₂₂₋₃₀	0.7	—	0.1	—	—	0.0
Wax	0.1	—	—	—	—	0.0
副生PE	7.6	3.1	0.8	2.8	3.4	6.8
<触媒効率>	556	920	3337	252	438	856
<触媒活性>	10290	17030	61800	4670	8120	15850

【0160】

※ ※ 【表15】

	実施例					
	43	44	45	46	47	48
<生成物量(g)>	13.3	9.64	0.86	3.43	2.98	3.10
<組成分布(wt%)>						
C ₄	0.4	0.4	0.0	0.2	0.5	0.3
C ₆ 全体	74.9	48.1	38.7	25.6	78.4	76.1
C ₆ 中のHX含量(wt%)	92.7	96.9	96.9	95.4	95.4	95.7
C ₈	0.5	0.5	—	0.2	0.2	0.2
C ₁₀₋₂₀	20.4	6.4	2.8	3.4	8.9	9.4
C ₂₂₋₃₀	0.3	0.2	—	0.1	—	—
Wax	0.1	—	—	—	—	—
副生PE	3.4	44.5	58.0	70.4	12.0	14.0
<触媒効率>	1326	386	86	343	298	307
<触媒活性>	24560	7140	800	6350	5520	5680

【0161】

【表16】

実施例

	39	49	50	51	52	53	40
		49	50	51	52	53	54
<生成物量(g)>		6.07	14.9	2.56	9.75	19.6	5.53
<組成分布(wt%)>							
C ₄		0.1	1.0	0.7	10.9	1.5	6.6
C ₆ 全体		83.9	72.6	78.5	55.0	57.7	58.2
C ₆ 中のHX含量(wt%)		94.5	92.8	94.7	88.7	88.5	88.5
C ₈		0.4	1.2	—	3.0	1.0	3.2
C ₁₀₋₂₀		12.2	22.5	8.1	23.2	21.1	24.4
C ₂₂₋₃₀		—	0.6	—	0.5	1.2	0.9
Wax		—	0.0	—	0.0	0.7	0.3
副生PE		3.5	2.1	12.7	7.3	16.8	6.3
<触媒効率>		607	1485	256	390	1957	553
<触媒活性>		11240	27510	4750	7220	36240	10240

[0162]

* * 【表17】

	実施例					
	55	56	57	58	59	60
<生成物量(g)>	9.02	2.46	2.60	7.11	8.09	3.21
<組成分布(wt%)>						
C ₄	5.5	0.3	17.9	9.3	6.8	5.2
C ₆ 全体	59.1	67.1	45.7	46.8	48.4	51.9
C ₆ 中のHX含量(wt%)	89.9	90.4	89.6	90.6	88.6	90.7
C ₈	3.3	0.6	4.9	3.5	3.7	2.7
C ₁₀₋₂₀	23.1	13.3	20.6	20.1	23.8	15.3
C ₂₂₋₃₀	1.1	—	0.9	1.1	1.3	0.9
Wax	0.1	—	0.4	0.1	0.3	0.2
副生PE	7.8	18.7	9.6	19.1	15.7	23.8
<触媒効率>	902	246	260	284	648	321
<触媒活性>	16710	4560	4820	5260	11990	5950

[0163]

※ ※ 【表18】

	実施例					
	61	62	63	64	65	66
<生成物量(g)>	3.86	24.6	12.6	10.2	3.59	3.94
<組成分布(wt%)>						
C ₄	11.1	0.5	0.4	0.1	0.0	0.3
C ₆ 全体	50.9	63.3	70.2	68.6	82.8	87.9
C ₆ 中のHX含量(wt%)	91.5	91.9	91.9	92.6	94.8	95.3
C ₈	3.3	0.5	0.5	1.0	0.0	0.0
C ₁₀₋₂₀	19.0	29.6	21.7	23.0	6.7	8.6
C ₂₂₋₃₀	0.7	0.4	0.8	0.4	0.0	0.0
Wax	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0
副生PE	1.48	5.7	6.3	6.0	10.3	3.2
<触媒効率>	386	2458	1265	1023	359	394
<触媒活性>	7140	45510	23420	18940	6650	7300

[0164]

工業的有利に1-ヘキセン等の α -オレフィンの低重合
 【発明の効果】本発明方法によれば、煩雑な操作なしで 50 物を高収率かつ高選択率で製造することが出来る。ま

た、全体の製造プロセスに要する建設費が安いという利

点を有するため、本発明の工業的価値は顕著である。

フロントページの続き

(72)発明者 高原 潤

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 岩出 慎二

岡山県倉敷市瀬道三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 難波 美明

岡山県倉敷市瀬道三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島開発研究所内